30.4.2013

שיעור 6

סיכום

אנסמבל מיקרוקנוני:

$$S(E,V,N) = k_B \log \Gamma(E) = k_B \log \Sigma(E) = k_B \log \omega(E)$$

$$\Gamma(E) = \frac{1}{N!\,h^{3N}} \int\limits_{E<\mathcal{H}(p,q)<E+\Delta} dp\,dq$$

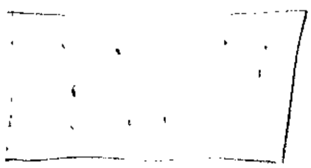
$$\Sigma(E) = \frac{1}{N!\,h^{3N}} \int\limits_{\mathcal{H}<E} dp\,dq$$

$$\omega(E) = \frac{\partial \Sigma}{\partial E} \qquad \Gamma(E) = \omega(E)\cdot\Delta$$

$$\rho(p,q) = \text{Const.} \qquad E < \mathcal{H}(p,q) < E+\Delta \quad \text{כאשר}$$

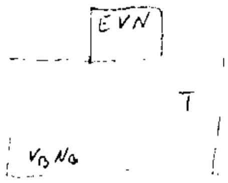
$$= \frac{1}{\Gamma(E)}$$

לפי בולצמן: חלקיקים במיכל:



כל המצבים (חלוקה של החלקיקים בתאים) המיקרוסקופיים הם שווי הסתברות

אנסמבל קנוני

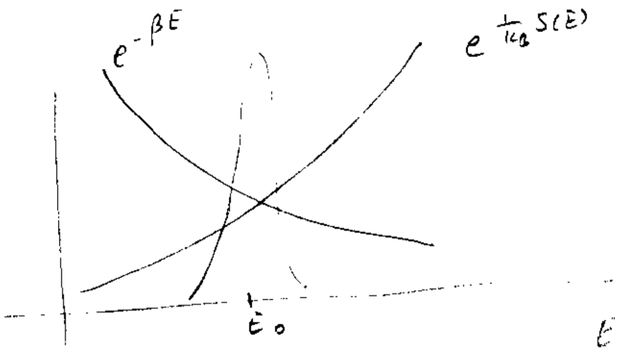


$$\rho(p,q) \propto e^{-\beta \mathcal{H}(p,q)}$$

נראה כי ~~שם~~ בטמפרטורה T האנרגיה של המערכת היא E_0 עם פלוקטואציות קטנות.

1. דרך א':

$$P(E) \sim \omega(E) e^{-\beta E} = e^{\frac{1}{k_B} S(E) - \beta E}$$



נמצא ע"י המקסימום

$$P(E) = e^{\beta (T \cdot S(E) - E)}$$

$$T \frac{\partial S}{\partial E} - 1 = 0 \qquad\qquad \frac{\partial S}{\partial E} = \frac{1}{T}$$

$$\frac{\partial^2 S}{\partial E^2} = \frac{\partial}{\partial E} \left(\frac{1}{T} \right) = - \frac{1}{T^2} \frac{\partial T}{\partial E} = - \frac{1}{C_V T^2} \qquad \left(\sim \frac{1}{N} \right)$$

$$\rho(E) = e^{\beta (T S(E_0) - E_0)} \cdot e^{-\frac{1}{2T^2 C_V k_B} (E - E_0)^2}$$

$$\langle (E-E_0)^2 \rangle =$$

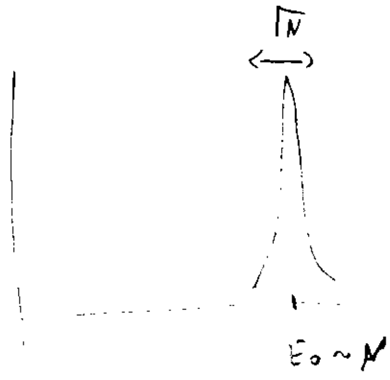
$$= \frac{\int dE \, (E-E_0)^2 \, e^{-\frac{1}{2T^2 C_V k_B}(E-E_0)^2}}{\int dE \, e^{-\frac{1}{2T^2 C_V k_B}(E-E_0)^2}}$$

$$\sqrt{T^2 C_V k_B}$$

$$= k_B T^2 C_V$$

$$\langle (E-E_0)^2 \rangle = k_B T^2 C_V$$

$$\frac{\langle (E-E_0)^2 \rangle}{E_0^2} = k_B T^2 \frac{C_V}{E_0} \sim \frac{1}{N} \xrightarrow{N \to \infty} 0$$



2. פרק ג :

5. פלוקטואציות [illegible] הקנונית.

$$E = \langle \mathcal{H} \rangle = \frac{\int dp\,dq\, \mathcal{H}\, e^{-\beta\mathcal{H}}}{\int dp\,dq\, e^{-\beta\mathcal{H}}} \qquad \beta = \frac{1}{k_B T}$$

$$\frac{\partial E}{\partial T} = \frac{\partial E}{\partial \beta}\frac{\partial \beta}{\partial T} = -\frac{1}{k_B T^2}\frac{\partial E}{\partial \beta}$$

$$\frac{\partial E}{\partial \beta} = -\frac{\int dp\,dq\, \mathcal{H}^2 e^{-\beta\mathcal{H}}}{\int dp\,dq\, e^{-\beta\mathcal{H}}} + \left(\frac{\int dp\,dq\, \mathcal{H} e^{-\beta\mathcal{H}}}{\int dp\,dq\, e^{-\beta\mathcal{H}}}\right)^2$$

$$\frac{\partial E}{\partial \beta} = -\langle \mathcal{H}^2\rangle + \langle \mathcal{H}\rangle^2$$

$$\frac{\partial E}{\partial T} = \frac{1}{k_B T^2}\left[\langle \mathcal{H}^2\rangle - \langle \mathcal{H}\rangle^2\right] = \frac{1}{k_B T^2}\left[\langle(\mathcal{H} - \langle\mathcal{H}\rangle)^2\rangle\right]$$

$$\boxed{\langle \mathcal{H}^2\rangle - \langle \mathcal{H}\rangle^2 = k_B T^2 C_V}$$

$$\langle \mathcal{H}\rangle \sim N \qquad \langle \mathcal{H}^2\rangle \sim \langle \mathcal{H}\rangle^2 \sim N^2$$

$$C_V = \frac{\partial E}{\partial T} \sim N$$

$$\frac{\langle \mathcal{H}^2\rangle - \langle \mathcal{H}\rangle^2}{\langle \mathcal{H}\rangle^2} = k_B T^2 \frac{C_V}{\langle \mathcal{H}\rangle^2} \sim \frac{1}{N} \xrightarrow{N\to\infty} 0$$

מעבר לגרור $E(S)$ באופן אלגנטי

מכאן המיקרוקנוני שונה לגמרי מהקנוני הגרנד קנוני ולמרבר

ההצגות הקנוני בנוי על ... => המיקרוקנוני

והקנוני אקויולנטיים

6. ראינו בהרצאה המיקרוקנוני ראינו כי ניתן לקבל את התרמודינמיקה באופן לוגי ע"י

$$S = k_B \log \Gamma \sim k_B \log \omega \sim k_B \log \Sigma$$

נבדוק אילו פונקציה תרמודינמית ניתן לקבל באופן לוגי כאן

Helmholtz free energy

$$F(T, V, N) = E - T\,S(E, V, N)$$

ע"י הקשר

$$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_{V,N}$$

ניתן לחשב את E כפונקציה של T (ו V ו N

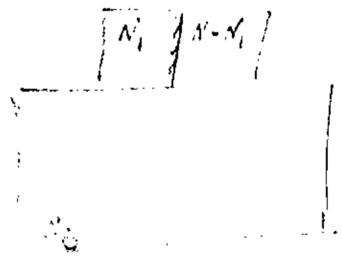
אותם נשאיר קבועים)

קשר זה ניתן להפוך כי את $T(E)$ לקבל את $(E(T)$

כיון ש $c_V = \frac{\partial E}{\partial T} \geq 0$ פונקציה מונוטונית עולה.

$$F(T,V,N) = E(T,V,N) - T\,S\big(E(T,V,N),\ V,\ N\big)$$

כאשר ... אילוץ X נעלם. קרוא— ... F



X – הפרמטר-אילוץ
למשל נפח אחד הצדדים

$$F(T,X) = E(T,X) - T\,S\big(E(T,X),\,X\big)$$

$$\left(\frac{\partial F}{\partial X}\right)_T = \left(\frac{\partial E}{\partial X}\right)_T - T\underbrace{\left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_X}_{=\frac{1}{T}}\left(\frac{\partial E}{\partial X}\right)_T - T\left(\frac{\partial S}{\partial X}\right)_E$$

$$= 0$$

$$\left(\frac{\partial F}{\partial X}\right)_T = -T\left(\frac{\partial S}{\partial X}\right)_E$$

$$0 \Longleftarrow 0$$

וניתן להראות כי מקסימום S פירושו מינימום F

8. F [illegible]

$$F = E - TS$$

$$\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{V,N} = \underbrace{\frac{\partial E}{\partial T} - T \underbrace{\left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_{V,N}}_{=\frac{1}{T}} \frac{\partial E}{\partial T}}_{=0} - S = -S$$

$$F = E - TS = E + T\frac{\partial F}{\partial T}$$

$$(*) \quad \boxed{F - T\frac{\partial F}{\partial T} = E}$$

9 נמצא עתה פונקציה המוגדרת על האנסמבל הקנוני,
המקיימת את הקשר (*) ולכן תהיה שוה ל F.

נגדיר פונקצית חלוקה partition function

$$\boxed{Q_N(T,V) = \frac{1}{N!}\frac{1}{h^{3N}}\int e^{-\beta\mathcal{H}}\, dp\, dq}$$

נראה כי הפונקציה $A_N(T,V) = -k_B T \ln Q_N$ מקיימת את (*)

$$A_N(T,V) = -k_B T \ln Q_N(T,V)$$

$$\frac{\partial A_N}{\partial T} = -k_B \ln Q_N - k_B T \frac{\frac{1}{N!}\frac{1}{h^{3N}}\int dp\,dq\,\mathcal{H} e^{-\beta\mathcal{H}}}{Q_N} \cdot \left(+\frac{1}{k_B T^2}\right)$$

$$\frac{\partial A_N}{\partial T} = \frac{1}{T} A_N(T) - \frac{1}{T} E$$

$$\boxed{E = A_N(T) - T\frac{\partial A_N}{\partial T}} \qquad (*)$$

ii ; נשאר להראות ש- A_N זה F

$$\boxed{F(T,N,V) = -k_B T \ln Q_N(T,V)}$$

הערה: $A_N(T)$ ו- $F(T,N)$ מקיימים אותה משוואה (*). נכונה
כי שתיהן אותה פונקציה עד כדי קבוע כפול ב T.
נקח $G(T) = F(T) - A(T)$ ונקבל:

$$G - T\frac{\partial G}{\partial T} = 0 \quad \Rightarrow \quad \frac{\partial \ln G}{\partial T} = \frac{1}{T}$$

$$\ln G = \ln aT$$

$$G = aT$$

אבל כדי לקיים $\frac{\partial F}{\partial T} = -S$ ולכן הקבוע aT
רק מוסיף קבוע לאנטרופיה ולכן אינו חשוב (האנטרופיה
ב $E=0$ היא $S=0$).

גז אידיאלי - אנסמבל קנוני

$$Q_N(T,V) = \frac{1}{N!\,h^{3N}} \int e^{-\beta \mathcal{H}(p,q)}\, dp\, dq$$

[illegible]

$$\mathcal{H} = \frac{1}{2m}\sum_{i=1}^{3N} p_i^2 \qquad \Sigma = \frac{V^N}{N!\,h^{3N}}\,\Omega_{3N}(\sqrt{2mE}) = \frac{V^N}{N!\,h^{3N}}\, C_{3N}\,(2mE)^{\frac{3N}{2}}$$

$$Q_N(V,T) = \frac{1}{N!\,h^{3N}}\, V^N \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{\beta}{2m}\sum p_i^2} \prod_{i=1}^{3N} dp_i = \frac{1}{N!\,h^{3N}}\, V^N \left[\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{\beta}{2m}p^2}\, dp\right]^{3N}$$

$$Q_N = \frac{1}{N!\,h^{3N}}\, V^N\, (2\pi m k_B T)^{\frac{3N}{2}} = \frac{1}{N!}\left[\frac{V}{h^3}\,(2\pi m k_B T)^{3/2}\right]^N$$

$$\ln N! = N\ln N - N$$

$$\Longleftarrow$$

$$F(T,V,N) = -k_B T \ln Q_N(T,V)$$

$$= -k_B T N \left[\ln\left(\frac{V}{h^3}\,(2\pi m k_B T)^{3/2}\right) - \ln N + 1\right]$$

$$\boxed{F(V,T) = k_B T N \left[\ln\left(\frac{N}{V}\left(\frac{h^2}{2\pi m k_B T}\right)^{3/2}\right) - 1\right]}$$

$$\boxed{F(T,V,N) = -k_B T N \left[\ln\left(\frac{V}{N}\left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2}\right)^{3/2}\right) + 1\right]}$$

אנטרופיה:

$$S(T,V,N) = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{V,N}$$

$$= N k_B \left[\ln \left(\frac{V}{N} \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{3/2} \right) + \frac{5}{2} \right]$$

כדי להשוות עם האנסמבל המיקרוקנוני יש לבטא את
T באמצעות E.

$$E = F - T\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{V,N}$$

$$F = -\frac{3}{2} k_B T N \ln T - k_B T N + f(N,V)$$

$$T\frac{\partial F}{\partial T} = F - \frac{3}{2} N k_B T$$

$$\Rightarrow \quad \boxed{E = \frac{3}{2} N k_B T}$$

$$\Leftarrow$$

$$\boxed{S(E,V,N) = N k_B \left[\ln \left(\frac{V}{N} \left(\frac{E}{N} \frac{4\pi m}{3h^2} \right)^{3/2} \right) + \frac{5}{2} \right]}$$

וזוהי התוצאה של המיקרוקנוני.